31.5.2004

REC'D 15 JUL 2004

WIPO

PCT

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 6月18日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-174135

[ST. 10/C]:

[JP2003-174135]

出 願
Applicant(s):

人

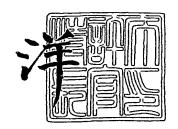
日産自動車株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 7月 2日

1) 11



【書類名】

特許願

【整理番号】

NM03-00174

【提出日】

平成15年 6月18日

【あて先】

特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】

H01M 10/04

H01M 10/40

H01M 4/04

H01M 2/22

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会

社内

【氏名】

渡邉 恭一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会

社内

【氏名】

堀江 英明

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会

社内

【氏名】

嶋村 修

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会

社内

【氏名】

齋藤 崇実

【特許出願人】

【識別番号】

000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072349

【弁理士】

【氏名又は名称】 八田 幹雄

【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

【識別番号】 100102912

【弁理士】

【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

【識別番号】 100110995

【弁理士】

【氏名又は名称】 奈良 泰男

【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100124615

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 敏史

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極、電池およびそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体と、前記集電体上に積層されてなる、活物質を含む電 極層とを有する電極であって、

前記集電体と前記電極層とが積層されている部位として定義される電極面の平均厚さが、 $5\sim300\,\mu$ mであり、

前記電極面の最大厚さが、前記電極面の最小厚さの105%以下である、電極

【請求項2】 前記電極層が前記集電体上に積層されていない部位から10mm以内における前記電極面の平均厚さが、その他の部位における前記電極面の平均厚さの104%以下である、請求項1に記載の電極。

【請求項3】 前記電極層が前記集電体上に積層されていない部位は、タブが接合される部位である、請求項2に記載の電極。

【請求項4】 前記電極層の平均厚さ(A)に対する、前記電極層の厚さの標準偏差(σ)の比(σ /A)が、3%以下である、請求項 $1\sim3$ のいずれか1項に記載の電極。

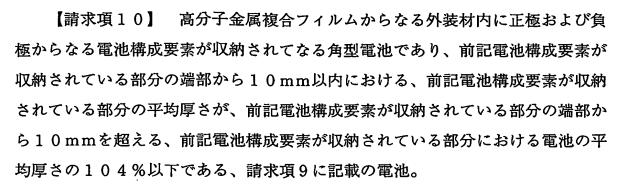
【請求項5】 前記電極層は、前記活物質を含む液体を多数の粒子として噴出させて、所定の基材に付着させるインクジェット方式によって形成されてなる、請求項1~4のいずれか1項に記載の電極。

【請求項6】 前記基材は、集電体または高分子電解質膜である、請求項5 に記載の電極。

【請求項7】 前記活物質は、Li-Mn系複合酸化物またはLi-Ni系複合酸化物からなる正極活物質である、請求項1~6のいずれか1項に記載の電極。

【請求項8】 前記活物質は、結晶性炭素材または非結晶性炭素材からなる 負極活物質である、請求項1~6のいずれか1項に記載の電極。

【請求項9】 請求項1~8のいずれか1項に記載の電極を用いてなる、電池。



【請求項11】 リチウム二次電池である、請求項9または10に記載の電池。

【請求項12】 請求項9~11のいずれか1項に記載の電池が、直列に、 並列に、または直列と並列とを組み合わせて接続されてなる、組電池。

【請求項13】 請求項12の組電池が、直列に、並列に、または直列と並列とを組み合わせて接続されてなる、複合組電池。

【請求項14】 請求項12に記載の組電池、又は請求項13に記載の複合 組電池を搭載する車両。

【請求項15】 所定の基材に対し、活物質を含む液体を多数の粒子として噴出させて、前記粒子を前記基材に付着させるインクジェット方式を用いて、電極層を形成する工程を含む、電極の製造方法。

【請求項16】 前記基材は、集電体または高分子電解質膜である、請求項15に記載の電極の製造方法。

【請求項17】 前記活物質を含む液体を、前記基材の同一の箇所に、2回以上付着させて、電極層の厚さを増加させる、請求項15または16に記載の電極の製造方法。

【請求項18】 前記粒子は、圧電素子の体積変化により噴出する、請求項15~17のいずれか1項に記載の電極の製造方法。

【請求項19】 前記粒子の体積は、1~100ピコリットルの範囲である、請求項15~18のいずれか1項に記載の電極の製造方法。

【請求項20】 負極活物質を含む液体を多数の粒子として噴出させるインクジェット方式を用いて、負極層を形成する工程と、

正極活物質を含む液体を多数の粒子として噴出させるインクジェット方式を用



いて、正極層を形成する工程と、を含む電池の製造方法。

【請求項21】 さらに、重合開始剤と前記重合開始剤によって誘起される 重合反応によって高分子電解質を形成する高分子電解質原料とを含む液体を、多 数の粒子として噴出させるインクジェット方式を用いて、高分子電解質膜を形成 する工程を含む、請求項20に記載の電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、電極およびそれを用いた電池に関する。特に、本発明の電極は、電気自動車等のモータ駆動用電源としての二次電池に、好適に用いられる。

[0002]

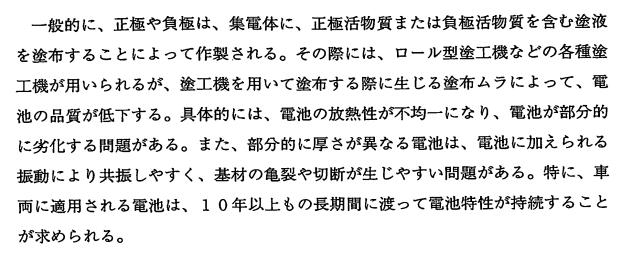
【従来の技術】

近年、環境保護運動の高まりを背景として、電気自動車(EV)、ハイブリット自動車(HEV)、燃料電池車(FCV)の導入が強く所望されており、これらのモータ駆動用電池の開発が行われている。これらのモータ駆動用電池としては、繰り返し充電可能な二次電池が使用される。EV、HEV、FCVは、高出力および高エネルギー密度を必要とするため、単一の大型電池で対応することは、事実上不可能である。そこで、直列に接続された複数個の電池からなる組電池を使用することが一般的であった。このような組電池を構成する一個の電池としては、薄型ラミネート電池が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

[0003]

この薄型ラミネート電池は、リチウムイオン電池の外装容器として、金属製シート材料を用いる電池である。具体的には、金属製シート材料は、金属薄膜、樹脂フィルム、および熱融着性樹脂フィルムが積層されたラミネートシートである。金属薄膜は、アルミニウム箔などからなり、容器内外での水蒸気および酸素などの気体の交換を防止する。樹脂フィルムは、ポリエチレンテレフタレートなどからなり、金属薄膜を物理的に保護する。熱融着性樹脂フィルムは、アイオノマーなどからなり、電池の密閉に用いられる。

[0004]



[0005]

電極の塗布ムラを減少させる手段としては、例えば、塗液の粘度を制御する手段が提案されている(例えば、特許文献2参照)。しかしながら、従来の塗工機を用いて電極構成物質を含む液体を塗布する場合、一定以上に塗膜を均一化することは困難である。例えば、間欠塗工を行なうと、電極構成物質の部分溜りが発生し、膜厚が部分的に厚くなりやすい。

[0006]

また、車両など、高出力が求められる用途に電池を適用する場合には、電極の 厚さを薄くして、多数の電池を直列に接続する必要がある。しかしながら、従来 の塗工機を用いて、極端に薄い電極を作製することは困難であった。

[0007]

【特許文献1】

特開2003-151526号公報

【特許文献2】

特開2002-164043号公報

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

本発明が目的とするところは、薄く、かつ、膜厚の均一性が高い電極を提供することである。

[0009]

また、本発明が目的とするところは、前記電極を製造する手段を提供すること



である。

[0010]

【課題を解決するための手段】

本発明は、集電体と、前記集電体上に積層されてなる、活物質を含む電極層と を有する電極であって、前記集電体と前記電極層とが積層されている部位として 定義される電極面の平均厚さが、5~300 μ mであり、前記電極面の最大厚さ が、前記電極面の最小厚さの105%以下である電極である。

[0011]

また本発明は、所定の基材に対し、活物質を含む液体を多数の粒子として噴出させて、前記粒子を前記基材に付着させるインクジェット方式を用いて、電極層を形成する工程を含む、電極の製造方法である。

[0012]

【発明の効果】

本発明の電極は、非常に薄く、かつ、膜厚の均一性が高い。このため、電池の放熱性が均一であり、電池の局所的な劣化が生じにくい。電池の亀裂や切断も生じにくい。インクジェット方式で電極層を形成すると、密度や厚さを精密に制御でき、従来の塗布機では製造できなかった、高い均一性を有する非常に薄い電極が製造されうる。

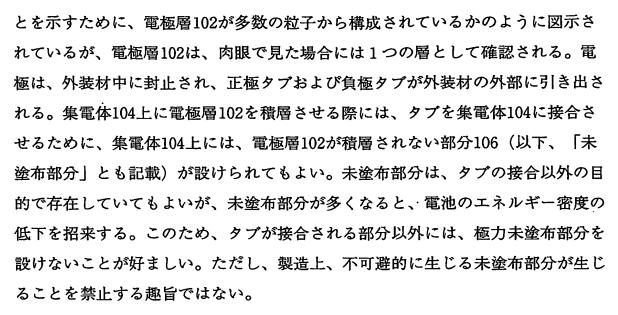
[0013]

【発明の実施の形態】

本発明の第1は、集電体と、前記集電体上に積層されてなる、活物質を含む電極層とを有する電極であって、前記集電体と前記電極層とが積層されている部位として定義される電極面の平均厚さが、5~300µmであり、前記電極面の最大厚さが、前記電極面の最小厚さの105%以下である電極である。

$[0\ 0\ 1\ 4]$

図1は、本発明の電極の一実施形態の模式図である。図1は、インクジェット 方式を用いて形成された電極層102が、集電体104上に積層されてなる電極である 。なお、図1は、発明の理解のために誇張されている。例えば、インクジェット 方式によって噴出された粒子が付着することによって電極層102が形成されたこ



[0015]

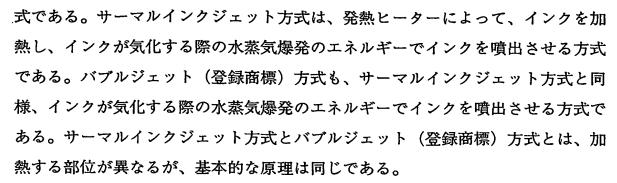
従来は、電極層を形成するためには、ロール型塗布機などのコーターが用いられていた。しかしながら、従来知られているコーターを用いて、一定以上の薄さおよび均一性を有する電極層を形成することは不可能であった。薄さについて説明すれば、塗布機によって電極層を形成する際には、形成される塗膜にある程度の厚みがないと、膜が形成されない部分が生じてしまう。均一性について説明すれば、塗布機によって電極層を形成する際には、塗膜の端部において、膜厚が厚くなる傾向がある。つまり、塗膜が形成される部位と塗膜が形成されない部位との界面において、塗膜が厚くなる傾向がある。

[0016]

本発明は、電極層の薄型化および均一化という従来達成できなかった要件を、インクジェット方式を採用することによって、達成する。インクジェット方式とは、液体のインクをノズルから噴出させて、インクを対象物に付着させる印刷方式を意味する。インクジェット方式は、インクを噴出させる方式によって、ピエゾ方式、サーマルインクジェット方式、バブルジェット(登録商標)方式に分類される。

[0017]

ピエゾ方式は、インクを溜めるインク室の底に配置された、電流が流れること によって変形するピエゾ素子の変形によって、インクをノズルから噴出させる方

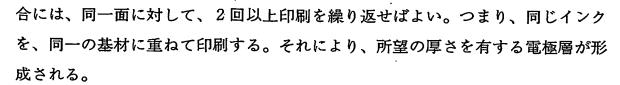


[0018]

インクジェット方式を用いて電極層を形成するには、電極層を形成するためのインクを準備する。正極層を製造するのであれば、正極層の構成要素を含む正極インクを調製する。負極層を製造するのであれば、負極層の構成要素を含む負極インクを調製する。例えば、正極インクには、正極活物質が少なくとも含まれる。正極インクには、他にも、導電材、リチウム塩、溶媒などが含まれうる。正極のイオン伝導性を向上させるために、重合によって高分子電解質となる高分子電解質原料および重合開始剤が、正極インク中に含まれてもよい。なお、インクジェット方式を用いて、電極層を形成する方法については、後で、詳述する。

[0019]

次に、電極層を形成する基材を準備する。基材は、電池において電極層に隣接する部材、例えば、集電体や高分子電解質膜が用いられる。集電体の一般的な厚みは、5~20μmである。ただし、この範囲を外れる厚さの集電体を用いてもよい。電極インクを印刷可能なインクジェット装置に基材を供給する。そして、基材に対して、インクジェット方式により電極インクを噴出させ、基材に付着させる。インクジェット装置のノズルから噴出されるインクの量は、非常に微量であり、しかも、略等体積の量を噴出させることが可能である。したがって、電極インクの付着によって形成される電極層は、非常に薄く、かつ、均一である。また、インクジェット方式を用いれば、電極層の厚さや形状が、精密に制御されうる。従来の塗布機を用いて電極層を形成する場合には、複雑な形状の電極層を形成することは困難である。一方、インクジェット方式を用いれば、コンピュータ上で所定のパターンをデザインし、それを単に印刷するだけで、所望の形状の電極層が形成される。厚さに関しても、1回の印刷では電極層の厚さが不足する場



[0020]

電極層の厚さは、特に限定されない。一般的には、正極層の厚みは $1\sim100$ μ m、負極層の厚みは $1\sim140$ μ m程度である。

[0021]

本発明の電極は、インクジェット方式を用いて形成されうるが、インクジェット方式については、特に限定されない。実施例に記載するように、使用するインクに応じて必要な改良を施してもよい。インクジェット方式は、現在において、非常に広く知られた技術であり、インクジェット方式についての詳細な説明は省略する。

[0022]

次に、本発明の電極によってもたらされる主な効果について説明する。

[0023]

本発明の電極は、電極層が積層された電極面の膜厚が、非常に均一である。このため、電極面からの発熱が均一になり、局所的な劣化が抑制される。

[0024]

また、本発明の電極を有する電池は、振動に対する耐久性が高い。振動に対する耐久性が高いため、本発明の電極を有する電池は、振動が加えられやすい用途、例えば、車両に好適に適用されうる。振動に対する耐久性は、膜の均一性およびインクジェット方式で作製される電極層のミクロ構造に起因していると推測される。膜の均一性が高いと、厚さの分布に起因する共振が減少されうる。また、図2に示すように、インクジェット方式で作製される電極層は、付着した電極インクによって形成された多数のドット202から構成される。ドット202は、隣接するドット202との界面において、表面張力で接合した構造になる。かようなミクロ構造は、ドット202がマス、表面張力で接合する部分204がバネとして作用し、「マスバネモデル」として図示されたような作用を有する。振動に対する耐久性は、図示したマスバネモデルのような作用により、もたらされていると推測され



る。ただし、本発明の技術的範囲は、請求項に基づいて決定されるべきである。 振動に対する耐久性を増加させるメカニズムが異なる場合であっても、それによ り本発明の技術的範囲外になるものではない。

[0025]

さらに、電極が薄いと、この電極を用いる電池のエネルギー密度が向上する。 車両用電源など、高出力を必要とする用途に電池を適用する場合には、電池を多数接続させた組電池を構成する。電池が大きいと、一定の出力の組電池も大きくなる。本発明の電極は非常に薄いため、組電池の小型化に大きく貢献する。車両に関して言えば、車両の有する体積は限られており、また、組電池の軽量化は車両の燃費向上にも影響を与える。このため、組電池の小型化は、車両用電源として用いられる場合に特に有益である。

[0026]

次に、本発明の電極の厚さおよび平坦度について説明する。本発明の電極は、電極面の平均厚さが、 $5\sim300\mu$ mである。インクジェット方式を用いて電極面を作製することによって、このような平均厚さを有し、かつ、平坦な電極が作製されうる。ここで、電極面とは、集電体と電極層とが積層されている部位として定義される。図1においては、集電体104上に電極層102が形成されている部分が、電極面に相当する。電極層が集電体の両面に形成されている場合には、1層の集電体と2層の電極層とを合わせた厚さが、電極面の厚さに相当する。集電体の一方に電極層が形成された電極においては、好ましくは、電極面の平均厚さは $6\sim120\mu$ mである。集電体の両面に電極層が形成された電極においては、好ましくは、電極面の平均厚さは $5\sim120\mu$ mである。集電体の両面に電極層が形成された電極においては、好ましくは電極面の平均厚さは $5\sim120\mu$ mである。

[0027]

電極面の面積は特に限定されないが、一般には、電極面の面積が広くなるほど、電極面の均一性を保つことが困難となる。この観点からは、電極面の面積が50cm²以上である場合に、本発明は特に有益である。

[0028]

しかも、このような平均厚みを有しながら、非常に平坦であり、電極面の最大 厚さが、電極面の最小厚さの105%以下である。このような平坦度を有してい



ると、発熱のムラが生じにくく、電池寿命が長くなる。また、厚さの分布に起因 する共振によって引き起こされる電池の亀裂や破断も抑制される。

[0029]

本願において電極および電池の厚さは、以下の手順によって測定される。

[0030]

電極および電池の厚みは、マイクロメータを用いて測定されうる。マイクロメータは、一定の信頼性ある測定データが得られるのであれば、特に限定されない。

[0031]

電極面の平均厚さ測定に当たっては、まず、測定される領域を3×3の9つの 領域に分割する。そして、各領域内の任意の3点の厚さを測定し、その平均をそ の領域の厚さとする。全ての領域について厚さを測定し、それらの平均を算出す る。この作業を10回以上行ない、その平均を電極面の平均厚さとする。なお、 本願においては、この作業を繰り返す数を、「繰り返し数NIとする。

[0032]

電極面の最大厚さおよび電極面の最小厚さは、前記領域の厚さが、最大である 領域および最小である領域の厚さとして測定される。

[0033]

電極層が集電体上に積層されていない部分である、未塗工部から10mm以内における電極面の平均厚さは、未塗工部近傍の領域を、未塗工部からの距離が等しくなるように3つに分割する。図1のような実施形態においては、電極層102と未塗工部104との界面から10mm以内の電極層領域を、各領域の一辺が前記界面となるように、3つに分割する。それぞれの領域について、各領域内の任意の3点の厚さを測定し、その平均をその領域の厚さとする。全ての領域について厚さを測定し、それらの平均を算出する。この作業を10回以上行ない、その平均を未塗工部から10mm以内における電極面の平均厚さとする。

[0034]

電極層を形成した後に所定の大きさに電極を調整する際には、電極層がカットされるが、カット部近傍の厚さが薄くなりがちである。そこで、電極の均一性の

バロメータとして、カット部近傍の厚さを測定してもよい。その場合には、カット部から10mm以内における電極面の平均厚さが、未塗工部から10mm以内における電極面の平均厚さと同様にして測定される。

[0035]

好ましくは、電極層が集電体上に積層されていない部位から10mm以内における電極面の平均厚さが、その他の部位における前記電極面の平均厚さの104%以下である。電極層が集電体上に積層されていない部位とは、図1における未塗布部分106などのように、電極層が形成されていない領域を意味する。集電体上に形成される電極層は、未塗布部位近傍が厚くなる傾向がある。電極層が集電体上に積層されていない未塗布部位には、タブが形成されがちであるが、この部分が厚いと、電池に加えられる振動により共振が生じ、タブと集電体とが断裂する可能性が高まる。

[0036]

また好ましくは、電極層の平均厚さ(A)に対する、電極層の厚さの標準偏差 (σ) の比 (σ/A) が、3%以下である。既に、厚さの分布と発熱のムラとの 関係については説明したが、具体的には、このような値を満足する程度の平坦度 を電極が有していると、発熱のムラが生じにくい。また、厚さの分布により生じ る共振が生じにくい。これらの理由により、電池の寿命が長くなる。

[0037]

高い平坦度は、電池が車両に適用される場合に特に有益である。車両用電源として用いられる場合には、大出力を確保するために、多数の電池が積層される。 多数の電池が積層されると、僅かな厚さの違いであっても、組電池全体の厚さには大きく反映される。場合によっては、電池を固定できない。本発明によって、このような問題が解決される。

[0038]

本発明の電極は、正極であっても、負極であってもよい。好ましくは、既に説明したように、電極層は、活物質を含む液体を多数の粒子として噴出させて、所定の基材に付着させるインクジェット方式によって形成される。所定の基材は、製造工程によって異なる。集電体上に電極層を作製する場合には、基材は集電体



である。電解質として高分子電解質を用いる場合には、電極層は高分子電解質上 に作製され、その後、集電体が配置されてもよい。

[0039]

集電体、活物質など、電極を構成する材料は、本願においては特に限定されない。公知の材料が、用いられうる。新たに開発された材料が用いられてもよい。本発明の電極が、リチウム電池用の電極である場合には、正極活物質としては、LiMn2O4などのLi-Mn系複合酸化物やLiNiO2などのLi-Ni系複合酸化物が挙げられる。場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。負極活物質としては、結晶性炭素材や非結晶性炭素材が挙げられる。具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボンなどが挙げられる。場合によっては、2種以上の負極活物質が併用されてもよい。

[0040]

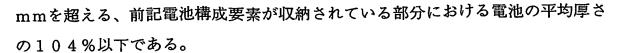
電極層の構成は、用途に応じて適宜選択すればよく、特に限定されない。本発明の電極が正極である場合には、少なくとも正極活物質が正極層中に含まれる。その他にも、導電材、リチウム塩などが含まれうる。正極のイオン伝導性を向上させるために、高分子電解質が分散していてもよい。これらの配合量については、特に限定されない。既に得られている知見に基づいて、配合量を決定すればよい。

[0041]

本発明の第2は、前記電極を用いてなる電池である。電極は正極であってもよいし、負極であってもよい。少なくとも正極および負極の一方が用いられていればよい。好ましくは、正極および負極の双方が、本発明の電極である。

[0042]

電極が均一な厚さであるため、均一な厚さの電池が得られる。好ましくは、本発明の電池は、高分子金属複合フィルムからなる外装材内に正極および負極からなる電池構成要素が収納されてなる角型電池であり、前記電池構成要素が収納されている部分の端部から10mm以内における、前記電池構成要素が収納されている部分の端部から10



[0043]

ここで、「電池構成要素」とは、正極および負極、ならびに場合によっては固 体電解質膜が積層され、発電反応が実際に進行する要素を意味する。高分子金属 複合フィルムに電池構成要素が収納される場合には、タブが外装材外部に引き出 される形で、外装材内部に電池構成要素は収納される。そして、内部の密閉性を 確保するために、電池構成要素が収納されていない部位の高分子金属複合フィル ムはシールされる。したがって、電池構成要素が収納されている部分の厚みが、 電池の実質的な厚みとなる。本発明の電池がこのような形態を取る場合には、電 池構成要素が収納されている部分の厚みが、上記の要件を満たすことが好ましい 。即ち、好ましくは、電池構成要素が収納されている部分の端部から10mm以 内における、電池構成要素が収納されている部分の平均厚さが、電池構成要素が 収納されている部分の端部から10mmを超える、電池構成要素が収納されてい る部分における電池の平均厚さの104%以下である。「電池構成要素が収納さ れている部分の端部」とは、電池の実質的な厚みに関しての境界を意味する。つ まり、電池の厚みが急激に薄くなり始める部位を意味する。この境界近傍の厚み が、境界近傍でない部分の厚みに比べて、104%以下である平坦度に優れる電 池を用いれば、電池を積層させやすい。なお、電池厚みは、電極の厚みの測定方 法に準じて測定されうる。通常は、「電池構成要素が収納されている部分の端部 」が4辺ある。この場合には、平均の測定のために各辺ごとに平均厚みが測定さ れてもよい。

[0044]

高分子金属複合フィルムとは、少なくとも金属箔膜および樹脂フィルムが積層 されたフィルムである。このような外装材によって、薄いラミネート電池が形成 される。この範囲の平坦度を有しているラミネート電池においては、電池に加え られた振動による電池の特性劣化が生じにくい。

[0045]

一般的な電池においては、正極、電解質、負極がこの順序に配置され、これら



が外装材中に封止される。電解質は、固体であっても液体であってもよい。また、外装材についても、特に限定されない。車両への適用を考えると、電解質は、 好ましくは固体である。また、好ましくはリチウム二次電池である。

[0046]

参考までに、図3に、本発明の正極および負極を有するリチウム二次電池と、 従来の塗布機を用いて製造された正極および負極を有するリチウム二次電池との 厚さ分布を示す。図3に示すように、従来型の電池は、タブとの接合に用いられ る未塗布部位近傍においては、電池の厚さが急激に増加する。一方、本発明の電 池は、タブとの接合に用いられる未塗布部位近傍においても、電池の厚さが維持 されている。

[0047]

本発明の電池は、直列に、並列に、または直列と並列とを組み合わせて接続されて、組電池を構成してもよい。図4は、組電池の平面図、前面図、および側面図である。組電池は、外装ケース402中に載置される。外装ケース402からは、端子404が引き出され、他の装置との接続に用いられる。なお、図4は、組電池の搭載状態を明確にすべく、透視図として描かれている。

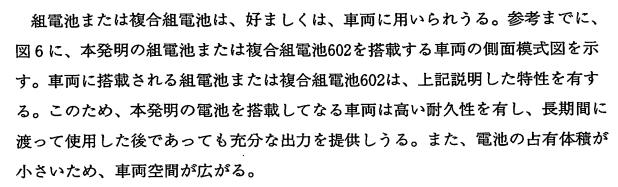
[0048]

組電池は、さらに、直列に、並列に、または直列と並列とを組み合わせて接続されて、複合組電池を構成していてもよい。図5は、複合組電池の平面図、前面図、および側面図である。組電池502は、連結板504および連結ネジ506を用いて固定され、直列または並列に接続される。組電池502の間および最下部には、外部弾性体508が配置され、外部から加えられる衝撃を緩和する。

[0049]

組電池および複合組電池における電池の数および接続の仕方は、電池に求める 出力および容量に応じて決定されるとよい。組電池または複合組電池を構成した 場合、素電池と比較して、電池としての安定性が増す。組電池または複合組電池 を構成することにより、1つのセルの劣化による電池全体への影響を低減しうる

[0050]



[0051]

本発明の電池は、車両に用いると特に有益である。従来、車両に使用する場合には多数の電池を積層する必要があり、この厚さの差が強調されることになり、電池固定が車両でできにくいという問題があった。本発明の平坦な電池を用いることによって、この問題が解決される。また、本発明の電池は、振動に対する耐久性が高く、自動車のような振動が絶えず加えられる環境において使用されても、共振による電池の劣化が生じにくい。

[0052]

また、小型であることも、車両に適用する上で、大きな利点である。例えば、インクジェット方式で電極および高分子電解質を製造したバイポーラ電池が、形成されるとする。このとき、集電体の厚さが $5~\mu$ m、正極層の厚さが $5~\mu$ m、固体電解質層の厚さが $5~\mu$ m、負極層の厚さが $5~\mu$ mであり、1電池要素の厚さが $2~0~\mu$ mであるとする。これを 1~0~0 層積層し、 4~2~0~V の出力のバイポーラ電池を製造したとすると、電池の体積 0.~5~1 ットルで、出力 2~5~k W、 7~0~V M となる。理論上、従来の電池に対し、 1/1~0~V 以下のサイズの電池で、同等の出力が取り出せる。

[0053]

本発明の第3は、電極の製造方法に関する。即ち、本発明の第3は、所定の基材に対し、活物質を含む液体を多数の粒子として噴出させて、前記粒子を前記基材に付着させるインクジェット方式を用いて、電極層を形成する工程を含む、電極の製造方法である。

[0054]

インクジェット方式を用いて電極層を形成すると、上記説明したように、薄く



、かつ均一な電極層が製造されうる。インクジェット方式を用いて形成された電 極層自体が有する効果は、本発明の第1において既に説明したので、ここでは説 明を省略する。

[0055]

インクジェット方式を用いて電極層を形成する場合の、方法としての利点は、作業性の向上が挙げられる。ロール型塗工機など、塗工機を用いて電極層を形成する従来の方法は、正極および負極ごとに別々の塗工機が存在することが必須であり、製造ラインが大掛かりになり、電極の製造時間も長かった。本発明のインクジェット方式を用いて電極層を形成する方法であれば、単一のインクジェットラインで正極層および負極層、場合によっては高分子電解質膜が作製されうる。また、従来の方法と異なり、精密なパターンの電極層を作製しうる。しかも、コンピュータ上で設計変更が自由に行われうる。したがって、本発明の方法を用いれば、一台のインクジェットラインで、複数種の電極層や高分子電解質膜が作製されうる。

[0056]

本発明の方法を用いて電極を製造するには、まずインクジェット方式によって、電極層が形成される基材を準備する。基材としては、集電体または高分子電解質膜が用いられうる。基材を単独でインクジェット装置に供給することが困難な場合には、基材を紙などの媒体に貼り付けて、これをインクジェット装置に供給する方式を用いればよい。

[0057]

インクジェット方式による印刷に先立ち、正極インク、負極インクを準備する 。高分子電解質膜もインクジェット方式によって作製する場合には、電解質イン クも準備する。

[0058]

正極インク中に含有される成分としては、正極活物質、導電材、高分子電解質 原料、リチウム塩、重合開始剤、および溶媒が挙げられる。少なくとも正極活物 質が含有される。エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのマクロマーなどの 高分子電解質原料とベンジルジメチルケタールなどの重合開始剤を含有して、正 極層を印刷した後、重合させて電極層のイオン伝導性を向上させてもよい。これ らの成分は、溶媒中に加えられ十分に撹拌される。溶媒は、特に限定されないが 、例えば、アセトニトリルが挙げられる。

[0059]

正極インク中に含有される成分の配合比は、特に限定されない。ただし、正極インクの粘度は、インクジェット方式が適用できる程度に低くあるべきである。 粘度を低く保つ方法としては、溶媒の配合量を増加させる方法、および、正極インクの温度を上昇させる方法が挙げられる。ただし、溶媒の配合量を増加させすぎると、電極層における単位体積辺りの活物質量が減少するので、溶媒の配合量は最低限に抑えるとよい。高分子電解質原料やその他の化合物を、粘度が低くなるように改良してもよい。

[0060]

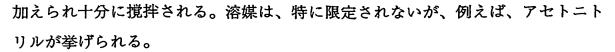
負極インク中に含有される成分としては、負極活物質、導電材、高分子電解質原料、リチウム塩、重合開始剤、および溶媒が挙げられる。少なくとも負極活物質が含有される。エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのマクロマーなどの高分子電解質原料とベンジルジメチルケタールなどの重合開始剤を含有して、負極層を印刷した後、重合させて電極層のイオン伝導性を向上させてもよい。これらの成分は、溶媒中に加えられ十分に撹拌される。溶媒は、特に限定されないが、例えば、アセトニトリルが挙げられる。

[0061]

負極インク中に含有される成分の配合比は、特に限定されない。配合比についての説明は、正極インクについてしたとおりであるので、ここでは説明を省略する。

[0062]

電解質インク中に含有される成分としては、高分子電解質原料、リチウム塩、 重合開始剤、および溶媒が挙げられる。少なくとも高分子電解質原料が含有され る。高分子電解質原料としては、インクジェット後の重合により、高分子電解質 層を形成しうる化合物であれば、特に限定されない。例えば、エチレンオキシド とプロピレンオキシドとのマクロマーが挙げられる。これらの成分は、溶媒中に



[0063]

電解質インク中に含有される成分の配合比は、特に限定されない。配合比についての説明は、正極インクについてしたとおりであるので、ここでは説明を省略する。電解質インクにおいては、高分子電解質原料が比較的多く含まれるが、高分子電解質原料はインクの粘度を向上させやすいので、留意するべきである。なお、電解質インクは、作製される電池に含まれる電解質が液体であるような場合には、必要ないことは勿論である。

[0064]

インクジェット装置に供給される各インクの粘度は、特に限定されないが、好ましくは0.1~50cP程度である。

[0065]

インクジェット方式により、基材にインクを噴出させて、電極層を形成する。 電極層を形成する際には、電極層のパターンを予め決定しておく。コンピュータ 上において作成された像に基づいて、電極層が形成されるようにしておくと、作 業性に優れる。コンピュータを用いたパターン決定および電極層の作製は、一般 に広く知られている、コンピュータおよびプリンタを用いた画像作成およびプリ ントアウトの作業と同様である。従って、この分野において発達した知見を援用 できる点で、本発明は工業的生産の実現が、比較的容易であるといえる。

[0066]

インクジェット装置に集電体を供給して、活物質を含む液体である電極インクを、多数の粒子として噴出させて、予め設計したパターンに従って、粒子を基材に付着させる。インクジェット装置が採用するインク噴出機構は、ピエゾ方式、サーマルインクジェット方式、バブルジェット(登録商標)方式のいずれでもよい。好ましくは、圧電素子の体積変化によりインク粒子を噴出させる、ピエゾ方式が用いられる。

[0067]

インクジェット装置より噴出される粒子の体積は、好ましくは、1~100ピ

コリットルの範囲である。噴出される粒子の体積が少なすぎると、振動低減が不 充分になる虞がある。一方、噴出される粒子の体積が多すぎても、振動低減が不 充分になる虞がある。インクジェット装置を用いて噴出される粒子の体積は、略 同一であり、製造される電極および電池は、非常に均一性が高い。

[0068]

インクジェット装置によって1回粒子を付着させただけでは、電極層の膜厚が不充分な場合には、同一の箇所に2回以上粒子を付着させて、電極層の厚さを増加させてもよい。「同一の箇所」とは、1回目のインクジェット装置による印刷によって電極層が形成された部位と、同じ部位を意味する。つまり、同一の材料による重ね塗りである。このような手法を用いて、均一な厚さの電極層を積層することにより、電極の厚みを増加させうる。インクジェット方式で電極層を形成する場合には、形成される電極層の均一性が非常に高いため、何回も積層させた場合であっても、高い均一性が維持される。

[0069]

電極層が形成された後は、乾燥により溶媒が除去される。高分子電解質原料を配合しているのであれば、重合により高分子電解質を形成させるために、重合処理を施してもよい。例えば、光重合開始剤を加えた場合には、例えば、紫外線を照射して、重合を開始させる。これにより電極が完成する。

[0070]

本発明の電極の製造方法が適用される工程は、最終的に製造される電池に応じて異なる。例えば、正極および負極中に液体の電解質を介在させ、それらを外装材中に封止してなる、リチウムイオン電池を作製する場合には、正極および負極のそれぞれを、本発明に従って製造し、それらを用いて電池を組み立てればよい。全固体バイポーラ電池を作製する場合には、集電体を基材として、正極層、高分子電解質膜、および負極層を順番にインクジェット方式で作製し、集電体を積層させる。必要に応じて、この作業を繰り返せることにより、何層にも積層した全固体バイポーラ電池が完成する。この場合には、正極層、高分子電解質膜、および負極層の作成に、本発明が用いられる。

[0071]



なお、工業的な生産過程においては、生産性を向上させるために、最終的な電 池のサイズよりも大きい電極を作製し、これを所定の大きさにカットする工程を 採用してもよい。

[0072]

本発明の第4は、電池の製造方法を提供する。即ち、本発明の第4は、負極活物質を含む液体を多数の粒子として噴出させるインクジェット方式を用いて、負極層を形成する工程と、正極活物質を含む液体を多数の粒子として噴出させるインクジェット方式を用いて、正極層を形成する工程と、を含む電池の製造方法である。

[0073]

正極層および負極層が、インクジェット方式を用いて作製されているのであれば、作業順序については、特に限定されない。正極層が形成された後に、負極層が形成されてもよいし、負極層が形成された後に、正極層が形成されてもよい。それぞれが、全く別個に形成され、電池組み立て段階で、それぞれを電解質を介して対向させてもよい。

[0074]

本発明の電池の製造方法は、さらに、重合開始剤と重合開始剤によって誘起される重合反応によって高分子電解質を形成する高分子電解質原料とを含む液体を、多数の粒子として噴出させるインクジェット方式を用いて、高分子電解質膜を形成する工程を含んでもよい。重合開始剤や高分子電解質原料については、既に説明したので、ここでは説明を省略する。

[0075]

本発明の電池の製造方法は、インクジェット方式を用いて正極層および負極層、ならびに必要に応じて高分子電解質膜を作製することを特徴とする。これらを作製するための具体的条件や構成材料などについては、本発明の第1~第3で既に述べたので、ここでは説明を省略する。公知の知見を、適宜参照しても、勿論よい。

[0076]

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明する。以下の実施例においては、特に断りのない限り、高分子電解質原料、リチウム塩、正極活物質、および負極活物質として、以下の材料を用いた。

- ・高分子電解質原料:エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのマクロマー
- ・リチウム塩:LiN(SO₂C₂F₅)₂(以下、「BETI」と略す)
- ・正極活物質:スピネル型 LiMn₂O₄ (平均粒子径:0.6μm)
- ・負極活物質:粉砕したグラファイト(平均粒径:0.7 μm)
- ・光重合開始剤:ベンジルジメチルケタール

高分子電解質原料は、特開2002-110239号公報記載の方法に準じて 合成した。また、負極インク、正極インクおよび電解質インクの調製、印刷、電 池の組み立ては、露点-30℃以下の乾燥雰囲気下で行った。

[0077]

(実施例1)

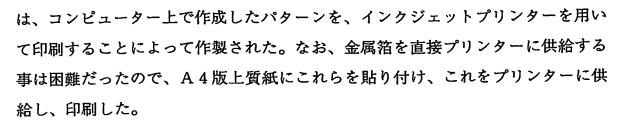
正極活物質(7質量%)、導電材としてアセチレンブラック(2質量%)、高分子電解質原料(4質量%)、リチウム塩(2質量%)、および光重合開始剤(高分子電解質原料に対して0.1質量%)を準備し、これに溶媒としてアセトニトリル(85質量%)を加えた。これを十分に撹拌して、正極インクとしてのスラリーを調製した。このインクの粘度は約3cPであった。

[0078]

調製したインクおよび市販のインクジェットプリンターを用いて、以下の手順により、正極を作成した。なお、上記のインクを使用した場合、溶媒であるアセトニトリルがインクジェットプリンターのインク導入部分にあるプラスチック部品を溶解させてしまう問題があった。よって、インク導入部分にある部品を金属製の部品と交換し、インク溜から直接金属部品にインクを供給させた。また、インクの粘度が低く、活物質が沈殿する懸念があったので、インク溜りを常に回転翼を用いて攪拌した。

[0079]

インクジェットプリンターは、市販のコンピューターおよびソフトウェアによって制御された。正極層を作製する際に、調製した正極インクを用いた。正極層



[0800]

上記改造を施したインクジェットプリンターに正極インクを導入し、コンピューター上で作成したパターンを、集電体としての厚さ 20μ mのアルミ箔上に印刷した。インクジェットプリンターから噴出される、正極インクの粒子の体積は、約 2 ピコリットルであった。同一面に、正極インクを 5 回印刷することにより、正極層を形成した。

[0081]

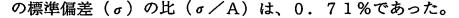
印刷後、溶媒を乾燥させるために60℃の真空オープン中で2時間乾燥を行った。乾燥後、高分子電解質原料を重合させるために、真空中、紫外線を20分間照射し、集電体上に正極層を積層させた。

[0082]

同様の作業を、集電体の正極層が形成されていない面にも施すことによって、 集電体の両面に正極層が形成された正極を得た。その後、正極は、所定の電池サ イズになるようにカットされた。

[0083]

この正極について厚さを調査した。集電体および正極層が積層された電極面の平均厚みは、約 126μ mであった。なお、電極面の平均厚みは、アルミ箔(20μ m)とアルミ箔の両面に形成された電極層(53μ m)との総和である。集電体および正極層が積層されている電極面が最も薄い箇所は、電極のカット部近傍であった。一方、電極面が最も厚い箇所は、電極層が集電体上に積層されてない部位である、「未塗工部」の近傍であった。厚さの最大値は、厚さの最小値の100.1%であった。つまり、非常に平坦な電極が得られた。タブを接合させるために電極層が集電体上に積層されていない未塗工部から10mm以内における電極面の平気厚さの、その他の部位における電極面の平均厚さに対する比は、100.0%であった。また、電極層の平均厚さ(A)に対する、電極層の厚さ



[0084]

この正極を用いた電池について、以下の方法により、振動吸収力を評価した。得られた電池の略中央部に加速度ピックアップを設定し、インパルスハンマーによってハンマリングしたときの加速度ピックアップの振動スペクトルを測定した。設定方法は、JIS B 0908(振動及び衝撃ピックアップの校正方法・基本概念)に準拠した。測定スペクトルは、FFT分析器により解析し、周波数と加速度の次元に変換した。この得られた周波数に関して平均化とスムージングを行い、振動伝達率スペクトルを得た。図7は、振動伝達率スペクトルである。この加速度スペクトルの第一ピークの面積比を基準に対して示したものを平均減衰率とした。数値が大きいほど、振動が低減されたことを意味する。後述する比較例1の正極を用いた電池を基準として、45%の減衰率低減効果があった。結果を表1にまとめて示す。

[0085]

なお、実施例において、厚さの測定は、詳細な説明に記載した方法に準じて行なわれた。平均を算出するための繰り返し数Nは、50回とした。

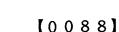
[0086]

(実施例2)

負極活物質(9質量%)、高分子電解質原料(4質量%)、リチウム塩(2質量%)、および光重合開始剤(高分子電解質原料に対して0.1質量%)を準備し、これらに溶媒としてアセトニトリル(85質量%)を加えた。これを十分に撹拌して、負極インクとしてのスラリーを調製した。このインクの粘度は約3cPであった。

[0087]

実施例1と同様のインクジェットプリンターに負極インクを導入し、コンピューター上で作成したパターンを、集電体としての厚さ15μmの銅箔上に印刷した。インクジェットプリンターから噴出される、負極インクの粒子の体積は、約2ピコリットルであった。同一面に、負極インクを5回印刷することにより、負極層を形成した。



印刷後、溶媒を乾燥させるために60℃の真空オープン中で2時間乾燥を行った。乾燥後、高分子電解質原料を重合させるために、真空中、紫外線を20分間 照射し、集電体上に正極層を積層させた。

[0089]

同様の作業を、集電体の負極層が形成されていない面にも施すことによって、 集電体の両面に負極層が形成された負極を得た。その後、負極は、所定の電池サ イズになるようにカットされた。

[0090]

この負極について厚さを調査した。集電体および負極層が積層された電極面の平均厚みは、約 122μ mであった。なお、電極面の平均厚みは、銅箔(15μ m)と銅箔の両面に形成された電極層(53.5μ m)との総和である。集電体および負極層が積層されている電極面が最も薄い箇所は、電極のカット部近傍であった。一方、電極面が最も厚い箇所は、電極層が集電体上に積層されてない部位である、「未塗工部」の近傍であった。厚さの最大値は、厚さの最小値の10.1%であった。つまり、非常に平坦な電極が得られた。タブを接合させるために電極層が集電体上に積層されていない未塗工部から10mm以内における電極面の平気厚さの、その他の部位における電極面の平均厚さに対する比は、10.0%であった。また、電極層の平均厚さ(A)に対する、電極層の厚さの標準偏差(σ)の比(σ /A)は、0.57%であった。

[0091]

この負極を用いた電池について、実施例1と同様にして振動吸収力を評価した。後述する比較例2の負極を用いた電池を基準として、40%の減衰率低減効果があった。結果を表1にまとめて示す。

[0092]

(比較例1)

正極活物質(7質量%)、導電材としてアセチレンブラック(2質量%)、高 分子電解質原料(4質量%)、リチウム塩(2質量%)、および光重合開始剤(高分子電解質原料に対して0.1質量%)を準備し、これに溶媒としてアセトニ トリル(85質量%)を加えた。これを十分に撹拌して、正極層用スラリーを調製した。

[0093]

ロール型塗工機を用いて、集電体としての厚さ20μmのアルミ箔上に正極層 用スラリーを塗布した。塗布後、溶媒を乾燥させるために60℃の真空オープン 中で2時間乾燥を行った。乾燥後、高分子電解質原料を重合させるために、真空 中、紫外線を20分間照射し、集電体上に正極層が積層させた。

[0094]

同様の作業を、集電体の正極層が形成されていない面にも施すことによって、 集電体の両面に正極層が形成された正極を得た。その後、正極は、所定の電池サイズになるようにカットされた。

[0095]

この正極について厚さを調査した。集電体および正極層が積層された電極面の平均厚みは、約 129μ mであった。集電体および正極層が積層されている電極面が最も薄い箇所は、電極のカット部近傍であった。一方、電極面が最も厚い箇所は、電極層が集電体上に積層されてない部位である、「未塗工部」の近傍であった。厚さの最大値は、厚さの最小値の106.3%であった。つまり、未塗工部近辺が厚い電極が得られた。タブを接合させるために電極層が集電体上に積層されていない未塗工部から10mm以内における電極面の平気厚さの、その他の部位における電極面の平均厚さに対する比は、104.1%であった。また、電極層の平均厚さ(A)に対する、電極層の厚さの標準偏差(σ)の比(σ /A)は、 σ 3.1%であった。

[0096]

(比較例2)

負極活物質(9質量%)、高分子電解質原料(4質量%)、リチウム塩(2質量%)、および光重合開始剤(高分子電解質原料に対して0.1質量%)を準備し、これらに溶媒としてアセトニトリル(85質量%)を加えた。これを十分に撹拌して、負極層用スラリーを調製した。

[0097]

ロール型塗工機を用いて、集電体としての厚さ 15 μ mの銅箔上に負極層用スラリーを塗布した。塗布後、溶媒を乾燥させるために 60℃の真空オープン中で 2時間乾燥を行った。乾燥後、高分子電解質原料を重合させるために、真空中、紫外線を 20分間照射し、集電体上に負極層が積層させた。

[0098]

同様の作業を、集電体の負極層が形成されていない面にも施すことによって、 集電体の両面に負極層が形成された負極を得た。その後、負極は、所定の電池サ イズになるようにカットされた。

[0099]

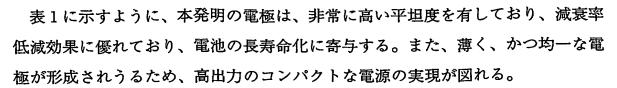
この負極について厚さを調査した。集電体および負極層が積層された電極面の平均厚みは、約 124μ mであった。集電体および負極層が積層されている電極面が最も薄い箇所は、電極のカット部近傍であった。一方、電極面が最も厚い箇所は、電極層が集電体上に積層されてない部位である、「未塗工部」の近傍であった。厚さの最大値は、厚さの最小値の107.0%であった。つまり、未塗工部近辺が厚い電極が得られた。タブを接合させるために電極層が集電体上に積層されていない未塗工部から10mm以内における電極面の平気厚さの、その他の部位における電極面の平均厚さに対する比は、104.4%であった。また、電極層の平均厚さ(A)に対する、電極層の厚さの標準偏差(σ)の比(σ /A)は、3.2%であった。

[0100]

【表1】

	電極面の平均厚さ (μm)	電極面の最大厚さ電極面の最小厚さ	減衰率低減効果
実施例1	126.2	100.1%	45%
実施例2	122.0	100.1%	40%
比較例1	128.8	106.3%	基準
比較例2	124.4	107.0%	基準

[0101]



【図面の簡単な説明】

- 【図1】 本発明の電極の一実施形態の模式図である。
- 【図2】 本発明の電極のミクロ構造を説明するための模式図である。
- 【図3】 本発明の正極および負極を有するリチウム二次電池と、従来の塗布機を用いて製造された正極および負極を有するリチウム二次電池との厚さ分布を示すグラフである。
 - 【図4】 組電池の平面図、前面図、および側面図である。
 - 【図5】 複合組電池の平面図、前面図、および側面図である。
 - 【図6】 組電池または複合組電池を搭載する車両の側面模式図である。
 - 【図7】 振動伝達率スペクトルである。

【符号の説明】

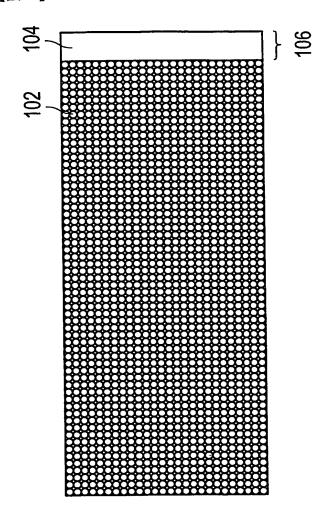
102…電極層、104…集電体、106…電極層が積層されない部分(未塗布部分) 、202…ドット、204…表面張力で接合する部分、402…外装ケース、404…端子、 502…組電池、504…連結板、506…連結ネジ、508…外部弾性体、602…複合組電 池。



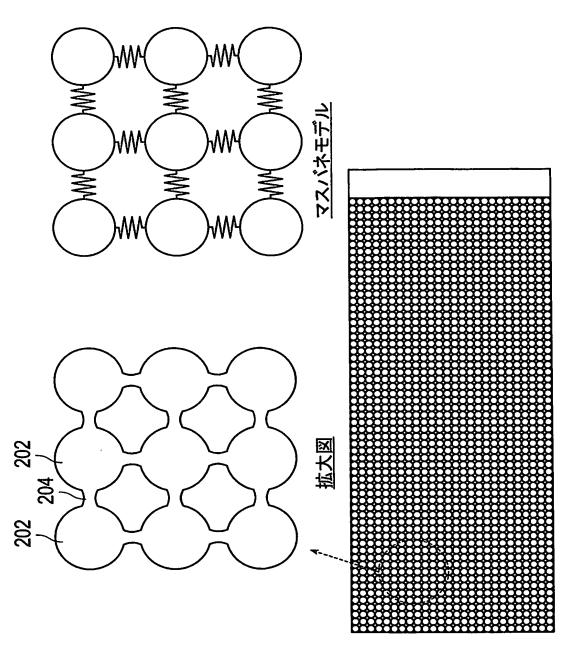
【書類名】

図面

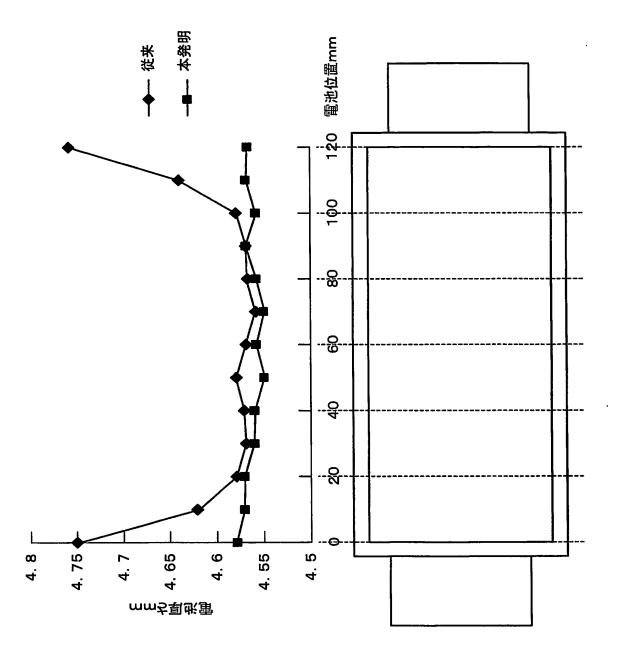
【図1】





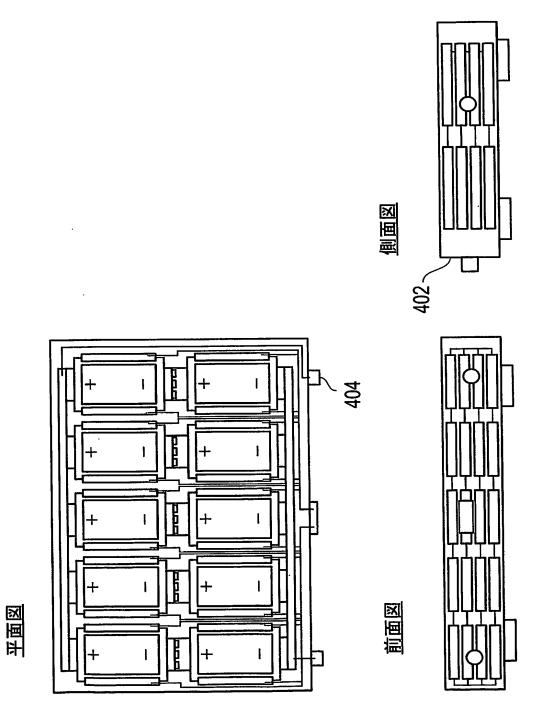






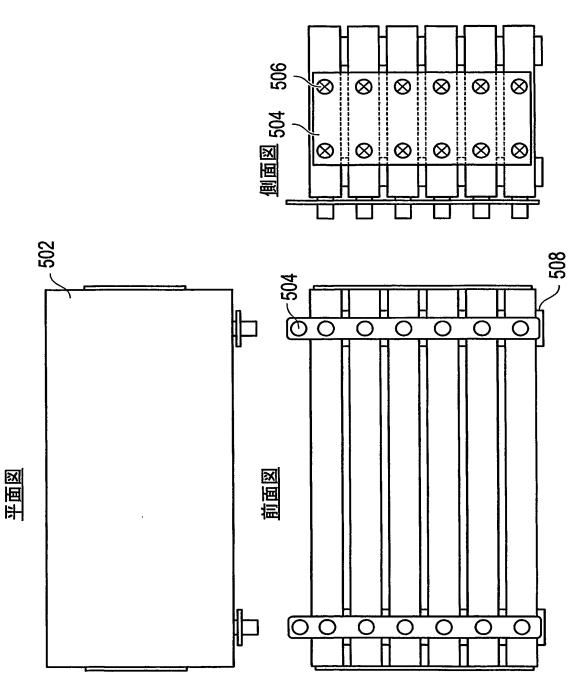


【図4】

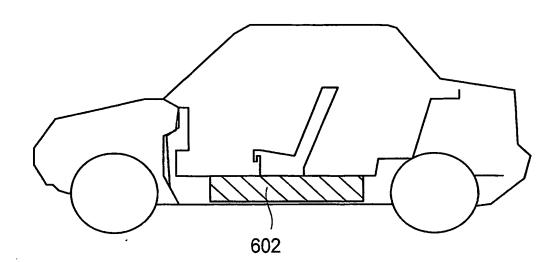


出証特2004-3057363



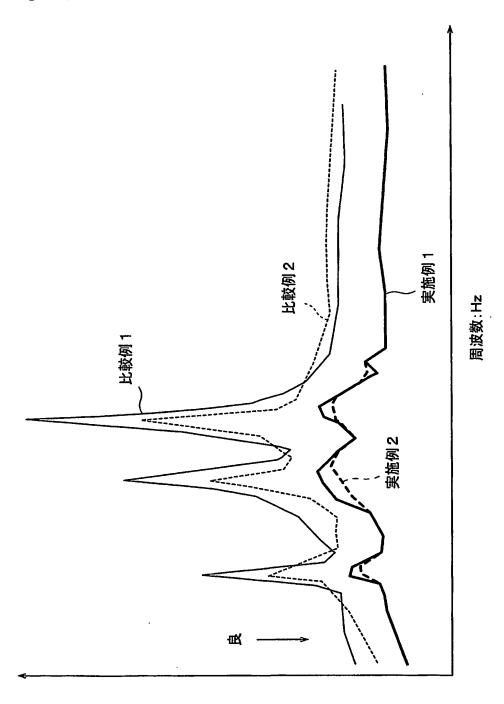








【図7】



振動伝達率(dB)



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 薄く、かつ、膜厚の均一性が高い電極を提供する。

【解決手段】 集電体104と、前記集電体104上に積層されてなる、活物質を含む電極層102とを有する電極であって、前記集電体104と前記電極層102とが積層されている部位として定義される電極面の平均厚さが $5\sim300\mu$ mであり、前記電極面の最大厚さが前記電極面の最小厚さの105%以下である電極によって、上記課題は解決される。かような電極は、インクジェット方式を用いて電極層を形成することによって、作製されうる。

【選択図】

図 1



特願2003-174135

出願人履歴情報

識別番号

[000003997]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月31日 新規登録

住所

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

氏 名 日産自動車株式会社